



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 44 831 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 44 831.3
㉑ Anmeldetag: 29. 12. 93
㉒ Offenlegungstag: 6. 7. 95

㉓ Int. Cl.⁸:
C 01 B 15/055
C 01 B 15/10
C 01 B 15/16
C 01 B 15/08
B 01 J 2/28
C 11 D 3/39
D 06 L 3/02

DE 43 44 831 A 1

㉔ Anmelder:
Solvay Interlox GmbH, 82049 Höllriegelskreuth, DE

㉕ Erfinder:
Honig, Helmut, Dr., 82538 Geretsried, DE; Mathes,
Manfred, Dr., 53557 Bad Honningen, DE; Gerling,
Klaus-Günther, Dr., 30880 Laatzen, DE; Hecken,
Gerd, 53560 Vettelschoß, DE

㉖ Beschichtete Alkalimetallperoxosalze und Verfahren zu deren Herstellung

㉗ Beschrieben wird die Verwendung von Lactobionsäure, Lactobionsäuresalzen und/oder Lactobionsäurederivaten als Hüllmaterial zur Beschichtung von Alkalimetallperoxosalzen, insbesondere zur Beschichtung von Natriumpercarbonat. In einer vorteilhaften Variante der Erfindung werden die Alkalimetallperoxosalze mit einer Hüllschicht versehen, die die Hüllmaterialien Lactobionsäure und/oder Lactobionsäuresalz im Gemisch mit Borsäure und/oder einem Borsäuresalz als weiteren Hüllstoff enthält. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung werden die Alkalimetallperoxosalze gut gegen Feuchtigkeit und Zersetzung stabilisiert. Bevorzugt läßt sich die Erfindung zur Beschichtung und Stabilisierung von Natriumpercarbonat einsetzen.

DE 43 44 831 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 95 508 027/46

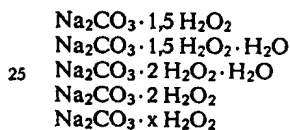
14/34

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Lactobionsäure, Lactobionsäuresalzen und/oder Lactobionsäurederivaten als Hüllmaterial für die Beschichtung von teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalzen, ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten, teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalzen, bei dem Lactobionsäure, ein Lactobionsäuresalz und/oder ein Lactobionsäurederivat als Hüllmaterial für die Beschichtung der Alkalimetallperoxosalz-Teilchen eingesetzt wird, sowie weiterhin die durch das vorstehende Verfahren erhaltenen beschichteten, teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalze und deren Anwendung.

Es ist bekannt, Peroxoverbindungen in pulverförmigen Waschmittelmischungen als bleichende Verbindungen einzusetzen. In den üblichen Haushaltsvollwaschmitteln verwendet man üblicherweise Natriumperborat-Tetrahydrat oder Natriumperborat-Monohydrat als Bleichmittel, da diese Materialien in reinem Waschmittelmedium relativ beständig gegen Zersetzung sind. Immer häufiger wird jedoch auch auf andere Alkalimetallperoxosalze, insbesondere Peroxocarbonat (Percarbonat), zurückgegriffen. Diese Alkalimetallperoxosalze, insbesondere das Percarbonat, sind zwar in reinem, trockenem Zustand beständig, jedoch weisen sie den Nachteil auf, sich in Gegenwart von Feuchtigkeit unter Verlust von Aktivsauerstoff leicht zu zersetzen, was nachfolgend am Beispiel des Percarbonates, insbesondere des Natriumpercarbonates (PCS) näher erläutert werden soll.

Die vorstehenden Nachteile sind insbesondere darauf zurückzuführen, daß Percarbonat nie ganz trocken sein kann, da neben dem Restwasser aus dem Herstellungsprozeß immer auch Wasser durch Zersetzung von Wasserstoffperoxid im PCS selbst gebildet wird. Bei der Herstellung von PCS aus Lösungen (Naßprozeß) ist auch zu berücksichtigen, daß nicht eine wohldefinierte, homogene Verbindung, sondern ein Gemisch von teilweise Hydratwasser-haltigen Verbindungen mit u. a. folgenden Formeln entsteht:



Die für die Stabilität des PCS schädliche Feuchtigkeit stammt also nicht nur aus dem Basispulver, durch welches zwar über die Einzelkomponenten wie z. B. Zeolith, Carboxymethylzellulose, Soda, optische Aufheller etc. ein wesentlicher Teil der Feuchtigkeit in die Waschmittelmischungen eingebracht wird, sondern ein Teil der schädlichen Feuchtigkeit entstammt somit auch dem Percarbonat selbst. Eine optimale Hüllschicht für Alkalimetallperoxosalze, insbesondere für Percarbonat, sollte daher nicht nur die von außen auf das Percarbonat-Teilchen einwirkende Feuchtigkeit abhalten, sondern sie sollte gleichzeitig in der Lage sein, das Percarbonat auch gegen das aus dem Percarbonat selbst entstammende Kristallwasser- und/oder die Zersetzungsfeuchtigkeit ausreichend zu schützen. Ferner sollte die für die Beschichtung der PCS-Teilchen verwendeten Hüllmaterialien die Lösegeschwindigkeit des Percarbonates möglichst nicht beeinträchtigen. Neben der Beschichtungs- und Schutzfunktion sollten die verwendeten Hüllmaterialien auch zusätzliche Funktionen in anwendungsfertigen Zusammensetzungen, die das beschichtete Alkalimetallperoxosalz enthalten, übernehmen können.

Zur Stabilisierung von Alkalimetallperoxosalzen wurde im Stand der Technik bisher vorgeschlagen, die Alkalimetallperoxosalze z. B. mit anorganischen stabilisierenden Materialien oder mineralischen Schutzfilmen zu umhüllen.

Beispielsweise beschreiben die deutschen Offenlegungsschriften 33 21 082 und 33 48 394 zur Umhüllung von Percarbonat als Beschichtungsmittel die Verwendung von Borat, welches gegebenenfalls zusätzlich ein Alkalimetallsilikat enthalten kann. Ein ähnliches Beschichtungsmaterial aus verschiedenen Borsäuren, die gegebenenfalls ebenfalls Alkalimetallsilikat enthalten können, wird in der deutschen Offenlegungsschrift 28 00 916 beschrieben. Weiterhin werden im Stand der Technik Mineralsalze als Beschichtungsmaterialien empfohlen. So beschreibt die deutsche Offenlegungsschrift 29 15 980 das Umhüllen von Natriumpercarbonat mit Erdalkalimetallsalzen, die aus einer wäßrigen Lösung auf die Natriumpercarbonat-Partikel aufgebracht werden. Ferner beschreiben die deutschen Patente 24 17 572 und 26 22 610 die Stabilisierung von Alkalimetallperoxosalzen durch Umhüllen mit einem mineralischen Schutzfilm aus Natriumcarbonat mit anderen Mineralsalzen, insbesondere mit Natriumsulfat; gemäß dem deutschen Patent 26 22 610 kann diese mineralische Hüllschicht zusätzlich Natriumsilikat enthalten.

Die vorstehenden anorganischen oder mineralischen Beschichtungsmaterialien des Standes der Technik bieten zwar bereits eine Verbesserung der Stabilität von Alkalimetallperoxosalzen, jedoch werden die bestehenden Probleme, insbesondere im Hinblick auf Natriumpercarbonat, durch diese im Stand der Technik vorgeschlagenen Beschichtungsmaterialien noch nicht in wünschenswerter Weise gelöst.

Es bestand daher die Aufgabe, ein neues Hüllmaterial für teilchenförmige Peroxoverbindungen zu finden, das die weiter oben stehenden Anforderungen möglichst weitgehend erfüllt und durch welches den damit beschichteten Teilchen bei längerer Lagerung und insbesondere bei Lagerung in Gegenwart von anderen Waschmittelinhaltsstoffen eine erhöhte Stabilität verliehen wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch das in den Patentansprüchen definierte, teilchenförmige Alkalimetallperoxosalz, welches mit einer organischen Hüllmaterialien enthaltenden Hüllschicht beschichtet ist; weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß beschichteten, teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalze und die angegebene Verwendung.

Insbesondere schlägt die Erfindung die Verwendung von Lactobionsäure, Lactobionsäuresalzen und/oder Lactobionsäurederivaten als Hüllmaterial für die Beschichtung von Alkalimetallperoxosalzen, wie insbesondere solche aus der Gruppe Peroxocarbonat, Peroxopyrophosphat, Peroxotriphosphat und/oder Peroxomono-

sulfat, vor; außer den vorgenannten Peroxosalzen kommen auch andere an sich im Stand der Technik bekannte Persalze, z. B. Perborate, anorganische Peroxide etc. im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Verwendung in Frage. Vorzugsweise wird die Verwendung von Lactobionsäurederivaten jedoch für die Beschichtung von Natriumpercarbonat vorgeschlagen. Eine Variante der Erfindung schlägt hierbei vor, die Lactobionsäure und/oder das Lactobionsäuresalz in Kombination mit, vorzugsweise im Gemisch mit Borsäure und/oder Borsäuresalz für die Beschichtung von Alkalimetallperoxosalzen, vorzugsweise von Natriumpercarbonat, zu verwenden.

Lactobionsäure ist die 4-(beta-D-Galactosido)-D-gluconsäure und als solche bekannt; sie kann beispielsweise durch Oxidation von Lactose gewonnen werden. Salze der Lactobionsäure sind hier wasserlösliche Salze mit Kationen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle, vorzugsweise der Alkalimetalle. Ein geeignetes Erdalkalimetall ist das Calcium; bevorzugte Lactobionsäuresalze sind insbesondere die nicht härtbildenden Natrium- und Kaliumlactobionate. Lactobionsäurederivate im Sinne der Erfindung sind z. B. Lactobionsäureamide oder Lactobionsäureester. Lactobionsäureamide sind solche Amide der Lactobionsäure mit unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, primären Alkylaminen mit bis zu 22 C-Atomen. Zweckmäßig sind z. B. Fettsäureamide der Lactobionsäure, deren Aminreste 8 bis 22 C-Atome in geraden Ketten aufweisen; bevorzugt sind hierbei Amide aus Aminen mit Kettenlängen von 14 bis 18 C-Atomen, die auch als Gemisch miteinander vorliegen können, z. B. wie in einem aus einem natürlich vorkommenden Fettsäuregemisch gewonnenes Fettsäureamingemisch. Lactobionsäureester sind solche Ester der Lactobionsäure mit unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, primären Alkanolen mit bis zu 22 C-Atomen. Zweckmäßig sind z. B. Lactobionsäureester, die mit primären Alkanolen mit 8 bis zu 22 C-Atomen in geraden Ketten gebildet sind und wobei sich diese Alkanole von den entsprechenden Fettsäuren durch Reduktion ableiten. Beispiele für die den Lactobionsäureamiden bzw. -estern zugrundeliegenden Fettsäuren sind Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure; Beispiele für ungesättigte Fettsäuren sind Palmitolein-, Öl-, Linol- und Linolensäure; natürlich vorkommende Fettsäuregemische sind z. B. Kokosfettsäure und Talgfettsäure.

Die Lactobionsäureamide bzw. -ester sind bekannt und käuflich bzw. lassen sich durch Amidierung bzw. Veresterung der Lactobionsäure nach an sich bekannten Verfahren gewinnen. Lactobionsäure bzw. deren Salze sind für ihre Builder- bzw. Cobuildereigenschaften für Wasch- und Reinigungszusammensetzungen bereits beschrieben; die Verwendung als Hüllmaterial für die Beschichtung von Persalzen ist dagegen neu.

Das erfindungsgemäß beschichtete, teilchenförmige Alkalimetallperoxosalz besteht aus einem Kern, der im wesentlichen aus einem Alkalimetallperoxosalz, insbesondere aus der Gruppe Peroxocarbonat (Percarbonat), Peroxopyrophosphat, Peroxotriphosphat und/oder Peroxomonosulfat, besteht, und aus einer den Kern umgebenden Hüllschicht, die als Hüllmaterial einen wesentlichen Anteil an Lactobionsäure, Lactobionsäuresalz und/oder einem Lactobionsäurederivat enthält; gegebenenfalls kann die Hüllschicht daneben auch einen gewissen Anteil an anderen üblichen Hüllmaterialien und/oder an bei der Alkalimetallperoxosalz-Herstellung üblichen Hilfsstoffen enthalten. Ein bevorzugtes, erfindungsgemäß beschichtetes teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz ist das Peroxocarbonat, insbesondere das Natriumpercarbonat.

In einer zweckmäßigen Variante der Erfindung zeichnet sich das beschichtete, teilchenförmige Alkalimetallperoxosalz dadurch aus, daß die Hüllschicht Lactobionsäure, ein Lactobionsäuresalz und/oder ein Lactobionsäurederivat in einer Gesamtmenge von wenigstens 50 Gew.-% (bezogen auf die Hüllschicht) enthält. Vorzugsweise beträgt die Menge an Lactobionsäure, Lactobionsäuresalz und/oder Lactobionsäurederivat in der Hüllschicht wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 75 Gew.-%.

Die vorstehenden, erfindungsgemäßen Teilchen sind durch die Lactobionsäure, Lactobionsäuresalz und/oder Lactobionsäurederivat enthaltende Hüllschicht (im folgenden auch LBA-Hüllschicht genannt) überraschend gut stabilisiert. Dieses erfindungsgemäße Ergebnis überrascht um so mehr, da es sich um eine Hüllschicht handelt, die einen wesentlichen Anteil an einem organischen Hüllmaterial enthält, ohne daß hierbei Probleme in bezug auf die Oxidationsbeständigkeit dieses organischen Hüllmaterials auftreten. Durch die erfindungsgemäße LBA-Hüllschicht ist das Alkalimetallperoxosalz-Teilchen sowohl gegen die von außen auf das Alkalimetallperoxosalz-Teilchen einwirkende Feuchtigkeit (beispielsweise aus Waschmittelkomponenten) als auch gegen aus dem Inneren des Alkalimetallperoxosalz-Teilchens selbst entstammendes Wasser sehr vorteilhaft geschützt. Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht auch darin, daß das im Alkalimetallperoxosalz noch frei bewegliche Wasser während der Lagerung durch die LBA-Hüllschicht gemäß der Erfindung sehr gut abgefangen werden kann; somit wird die ansonsten unter Aktivsauerstoff-Verlust und Wasserbildung ablaufende und die Produktqualität beeinträchtigende Zersetzung von Wasserstoffperoxid aus dem Peroxosalz wirkungsvoll unterbunden.

Ein weiterer überraschender Vorteil besteht darin, daß die Wasserlöslichkeit und die Lösegeschwindigkeit der Alkalimetallperoxosalze durch die erfindungsgemäße Beschichtung nicht vermindert werden. Die erfindungsgemäßen, umhüllten Alkalimetallperoxosalz-Teilchen weisen daher günstige anwendungstechnische Eigenschaften auf, die bei Anwendung feuchtigkeitsabweisender Beschichtungsmaterialien des Standes der Technik nicht immer in dieser Weise erreicht werden.

Die Vorteile der Erfindung kommen besonders gut zur Geltung, wenn die Hüllschicht die Lactobionsäure und/oder das Lactobionsäuresalz in Kombination mit, vorzugsweise im Gemisch mit Borsäure und/oder einem Borsäuresalz als weiterem Hüllmaterial enthält. Eine zweckmäßige Ausgestaltung dieser Erfindungsvariante besitzt eine Hüllschicht, in der das Molverhältnis von einerseits der Lactobionsäure und/oder des Lactobionsäuresalzes zu andererseits der Borsäure und/oder dem Borsäuresalz 10 : 1,3, vorzugsweise 6 : 1 bis 1 : 1,5 bezogen auf Bor, beträgt; insbesondere beträgt das Molverhältnis etwa 1 : 1, d. h. 1,1 : 1 bis 1 : 1,1. Hierbei sind insbesondere solche beschichteten, teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalze vorteilhaft, in denen die Kombination, vorzugsweise das Gemisch aus dem Hüllmaterial Lactobionsäure und/oder Lactobionsäuresalz und dem weiteren Hüllmaterial Borsäure und/oder Borsäuresalz wenigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-%,

des Beschichtungsmaterials beträgt. Bei der vorstehenden Kombination der Hüllmaterialien aus einerseits Lactobionsäure bzw. Lactobionsäuresalz und/oder andererseits Borsäure und/oder Borsäuresalz können die Hüllmaterialien aus den beiden genannten Gruppen bspw. auch in verschiedenen Hüllschichten enthalten sein; z. B. kann das PCS zunächst mit einer inneren Hüllschicht aus Borsäure- bzw. Borsäuresalz-enthaltender Beschichtung versehen sein, woran sich eine zweite, äußere Beschichtung mit Lactobionsäure bzw. Lactobionsäuresalz anschließt. Bevorzugt liegen aber bei dieser Erfindungsvariante die Hüllmaterialien aus den beiden genannten Gruppe gemeinsam in einer Hüllschicht kombiniert vor.

Als Borsäure kann hierbei sowohl Ortho- (H_3BO_3) als auch Metaborsäure (HBO_2) eingesetzt werden. Als Borsäuresalz sind anorganische Borate geeignet, die sich von Ortho- bzw. Metaborsäure formelmäßig ableiten bzw. auf die wasserärmeren Polyborsäuren der allgemeinen Formel $\text{H}_{n-2}\text{B}_n\text{O}_{2n-1}$ zurückgeführt werden können. Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäß verwendeten Borsalzen um Bormineralien wie Ortho- und Metaborat, vorzugsweise um Alkaliborate; zweckmäßig ist z. B. Borax, beispielsweise als Pentahydrat oder Dekahydrat. In einfacher Weise kann man andererseits auch die teilweise und vollständige Salzbildung sowohl bei Lactobionsäure als auch bei den Borsäuren bei der Herstellung von Beschichtungsmittel-Lösungen durch Zugabe von Hydroxiden oder Oxiden der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle zu wäßrigen Lösungen von Lactobionsäure und/oder von Borsäuren bewirken.

Gegebenenfalls kann das Beschichtungsmaterial neben den vorstehend beschriebenen Hüllmaterialien gemäß der Erfindung noch einen geringen Anteil an anderen, üblichen Hüllmaterialien und/oder weitere bei der Alkalimetallperoxosalz-Herstellung, insbesondere bei der Natriumpercarbonat-Herstellung, übliche Hilfsstoffe enthalten. Der Anteil an derartigen Hilfsstoffen sollte höchstens bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtbeschichtungsmaterial betragen (bei mehreren Schichten bezogen auf alle Schichten). Das heißt, er kann zwischen 0 und 20 Gew.-% des Beschichtungsmaterials liegen. Zu den z. B. bei der Natriumpercarbonat-Herstellung etc. üblichen Hilfsstoffen, welche in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterial vorliegen können, zählen beispielsweise Natriumpolyphosphate, insbesondere Natriumhexametaphosphat, welche beispielsweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf Beschichtungsmaterial vorliegen können; Natriumpolycarboxylate, insbesondere Natriumsalze von Acrylsäurepolymerisaten wie Acrylsäurehomopolymerisaten oder Acrylsäure/Maleinsäurecopolpolymerisaten mit molaren Massen im Bereich von 2500 bis 100 000, insbesondere Natriumpolyacrylate, welche in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf Beschichtungsmaterial vorliegen können; Natriumsilikate, vorzugsweise Wasserglas mit einem Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von 3,5 : 1 bis 2 : 1, welche in Mengen von 0 bis 20 Gew.-% bezogen auf Beschichtungsmaterial vorliegen können; Phosphonsäuren, insbesondere gegebenenfalls durch Hydroxy substituierte Niederalkanmono- oder -diphosphonsäuren wie z. B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, oder deren Salze, welche beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Beschichtungsmaterial vorliegen können; und wasserlösliche Magnesiumsalze, insbesondere Magnesiumsulfat, welche in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Beschichtungsmaterial vorliegen können. Außer den hier genannten Hilfsmitteln können selbstverständlich auch alle sonst für die Herstellung von Alkalimetallperoxosalzen und insbesondere von Natriumpercarbonat bekannterweise einsetzbaren Hilfsstoffe in dem Beschichtungsmaterial zugegen sein.

Die Mindestmenge des gesamten Hüllmaterials in den erfindungsgemäß umhüllten teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalzen entspricht im wesentlichen derjenigen Menge, die für eine weitgehend vollständige Umhüllung der Teilchen erforderlich ist. Mit einer Hüllschicht von mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, kann je nach Oberflächeneigenschaften der Alkalimetallperoxosalz-Teilchen bereits eine für die Stabilisierung der Teilchen brauchbare Umhüllung erzielt werden. Die Obergrenze für die Menge des festen Hüllmaterials wird im wesentlichen durch das Ziel bestimmt, den Aktivsauerstoffgehalt in den zu stabilisierenden Teilchen nicht unnötig durch überschüssiges Hüllmaterial zu vermindern. Daher sollte die Menge des festen Hüllmaterials, bezogen auf das Gewicht der umhüllten Teilchen des Alkalimetallperoxosalzes, vorzugsweise möglichst 5 bis 6 Gew.-% nicht übersteigen; Mengen von mehr als 10 Gew.-% erweisen sich demgemäß als wenig zweckmäßig. In der Regel beträgt die Menge an festem Beschichtungsmaterial daher vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die umhüllten Teilchen des Alkalimetallperoxosalzes. Im genannten Bereich ist eine vollständige und optimale Umhüllung der Alkalimetallperoxosalze in jedem Fall sichergestellt.

Gemäß der Erfindung können zwar an sich beliebige Alkalimetallperoxosalze durch Umhüllen mit der LBA-Hüllschicht stabilisiert werden, wobei die zu stabilisierenden Teilchen der Peroxoverbindungen sowohl ein einziges Peroxosalz oder auch eine Mischung von Peroxosalzen enthalten können, jedoch ist die Erfindung insbesondere mit Vorteil auf die Stabilisierung von Natriumperoxocarbonat (Natriumpercarbonat) gerichtet. Die zu beschichtenden Peroxosalze können geringe Mengen an verschiedenen, bei der Herstellung dieser Peroxosalze üblichen Zusätzen enthalten, die im allgemeinen 10 Gew.-% des Peroxosalz-Materials nicht übersteigen. Zusätze dieser Art sind z. B. Stabilisatoren, wie insbesondere Alkalimetall- oder Magnesiumsilikate, Magnesiumsulfat, Phosphate (z. B. Metaphosphat), organische Stabilisatoren wie Chinolinsäure, Salicylsäure oder Dipicolinsäure (DPA), Chelatbildner wie 8-Oxychinolin oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Phosphonsäurederivate wie z. B. Methylen- oder Aminomethylenphosphonsäuren oder deren Salze, insbesondere 1-Hydroxyethylendiphosphonsäure (HEDP), sowie auch geringe Mengen üblicher Netzmittel.

Die dem erfindungsgemäß umhüllten teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalz, insbesondere dem umhüllten Percarbonat, zugrunde liegende Peroxoverbindung kann nach jedem im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt worden sein. Solche Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallperoxosalzen umfassen insbesondere die sogenannte Naß- und Trockenverfahren und sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Die erfindungsgemäß zu beschichtenden Alkalimetallperoxosalze können vor dem Aufbringen der Hüllschicht auch einem Granulationsschritt unterworfen worden sein, um die Teilchengröße zu erhöhen. Als Granulationsverfahren eignen sich z. B. sowohl Kompaktierverfahren (trockene Granulation) als auch Aufbaugranulationsverfahren

(Feuchtgranulation), ggf. unter Einsatz an sich üblicher Binde- und Granulierungsmittel. Große und schwere Teilchen können aber auch direkt durch Trockenherstellungsverfahren erhalten werden. Die erhaltenen schweren Teilchen eignen sich nach erfindungsgemäßer Umhüllung vorteilhaft für den Einsatz in kompakten Wasch- und Bleichmitteln.

Demgemäß lassen sich die erfindungsgemäßen, umhüllten teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalze generell in Wasch- oder Bleichmitteln verwenden, insbesondere aber in Kompaktwasch- oder Kompaktbleichmitteln.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß durch Beschichtung stabilisierten, teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalze durch Umhüllen mit einer festen Hüllschicht, deren Hüllmaterial einen wesentlichen Anteil an Lactobionsäure, einem Lactobionsäuresalz und/oder einem Lactobionsäurederivat enthält; dieses Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, umhüllten teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalze wird derart ausgeführt, daß man die Teilchen der Peroxosalze mit einem die Bestandteile des Hüllmaterials (gelöst oder suspendiert) enthaltenden wäßrigen Beschichtungsmittel (Coating-Mittel) behandelt und dann zur Trocknung der behandelten Teilchen das Wasser verdampft. Bei dieser Verfahrensweise wird auf der Oberfläche der Alkalimetallperoxosalz-Teilchen eine Hüllschicht erzeugt, die als Hüllmaterialien Lactobionsäure, Lactobionsäuresalze und/oder ein Lactobionsäurederivat sowie gegebenenfalls auch bei der Alkalimetallperoxosalz-Herstellung übliche Hilfsstoffe enthält.

Die Konzentration, in der die verschiedenen Bestandteile des Hüllmaterials im Coating-Mittel enthalten sind, wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß im wäßrigen Coating-Mittel ein ausreichend hoher Feststoffgehalt für den angestrebten Beschichtungsgrad vorliegt und die Feuchte des mit dem wäßrigen Coating-Mittel behandelten Alkalimetallperoxosalzes nicht zu stark ansteigt, so daß nach dem Aufbringen des Coating-Mittels bei der anschließenden Trocknung nur möglichst wenig Wasser verdampft werden muß. Zweckmäßigerweise beträgt der Feststoffgehalt im wäßrigen Beschichtungsmittel daher mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-%. Insbesondere werden im erfindungsgemäßen Verfahren Beschichtungsmittel mit Feststoffgehalten von 40 bis 60 Gew.-% eingesetzt. Die pH-Werte dieser Coating-Mittel können je nach den verwendeten Hüllmaterialien in einem weiten Bereich von sauer bis alkalisch variieren, bspw. von pH-Werten um etwa 1,5 bis etwa 12. Werden Säuren als Hüllmaterialien eingesetzt (bspw. Lactobionsäure bzw. ggf. Borsäure), so kann der pH-Wert auch durch Zugabe von Alkali- und/oder Erdalkalimetallhydroxiden oder -oxiden (insbesondere mit NaOH oder einer anderen Alkalimetallauge) auf einen gewünschten Wert eingestellt werden. Die Feuchte des mit dem wäßrigen Coating-Mittel behandelten Alkalimetallperoxosalzes sollte nicht zu hoch ausfallen, da sonst ggf. die Trocknung des Produktes unnötig erschwert wird; demgemäß wird die Feuchte des behandelten Produktes vor dem Trocknen im allgemeinen unter 9 Gew.-% liegen und vorzugsweise 2,5 bis 6 Gew.-% betragen.

Die Temperatur, bei der die Teilchen mit dem Coating-Mittel behandelt und das Verdampfen des Wassers durchgeführt wird, wird in Abhängigkeit von der Art der zu behandelnden Peroxoverbindung ausgewählt. Die Behandlung der Alkalimetallperoxosalz-Teilchen mit dem Coating-Mittel wird im allgemeinen bei einer Temperatur durchgeführt, die geringfügig unterhalb bis geringfügig oberhalb der Temperatur der zu umhüllenden Teilchen liegt. Beim Aufbringen des Coatingmittels werden die Teilchen der Peroxoverbindung zweckmäßig bei einer Temperatur gehalten, die unterhalb der Zersetzungstemperatur der Peroxoverbindung und im allgemeinen unterhalb 90°C liegt. Beim Verdampfen des Wassers zur Trocknung der Teilchen liegt die Temperatur im allgemeinen zwischen 30 und 80°C.

Bei der Trocknung der mit dem Coating-Mittel behandelten Alkalimetallperoxosalze sollte das Wasser bis auf einen möglichst geringen Restwasseranteil entfernt werden, bspw. in jedem Fall auf einen Restwasseranteil von unter 2 Gew.-%. Vorzugsweise wird auf Restwassergehalte von unter 1 Gew.-%, insbesondere von unter 0,6 Gew.-%, getrocknet.

Das Aufbringen der Hüllschicht auf die Alkalimetallperoxosalz-Teilchen kann sowohl in diskontinuierlicher als auch in kontinuierlicher Arbeitsweise erfolgen. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise können die Peroxosalz-Teilchen beispielsweise in einem geeigneten Mischer, z. B. einem Pflugschärmischer behandelt und nachfolgend der Trocknung (beispielsweise in einer Wirbelschicht) zugeführt werden. Die Peroxosalz-Teilchen können auch in einer Wirbelschicht mit der Lösung der Hüllmaterial- Bestandteile besprüht werden; hierbei kann im Wirbelbett gleichzeitig das Wasser verdampft werden und man erhält in einem Schritt trockene, umhüllte Teilchen. Das Wirbelschichtverfahren wird in an sich üblicher Weise durchgeführt und kann auch kontinuierlich ausgestaltet werden. In einer weiteren Variante des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäß umhüllten Alkalimetallperoxosalze wird das Hüllmaterial, sowie gegebenenfalls die zusätzlichen an sich üblichen Hilfsstoffe, in einem Ringschichtmischer auf das teilchenförmige Alkalimetallperoxosalz aufgebracht. In einem solchen Ringschichtmischer werden die zu umhüllenden Teilchen bei Umdrehungen von insbesondere 1500 bis 1800 Upm (Umdrehungen pro Minute) innerhalb einer Ringschicht an der Wandung des Ringschichtmischer mit dem wäßrigen Coating-Mittel intensiv gemischt. Das im Ringschichtmischer erzeugte, noch feuchte Produkt wird nachfolgend in konventioneller Weise, beispielsweise in einem Wirbelschicht-Trockner, getrocknet. Das Herstellungsverfahren unter Verwendung des Ringschichtmischer ist ein effektives Verfahren und führt zu günstigen Produkten, insbesondere zu Produkten mit besonders homogener Beschichtung.

Sollten erfindungsgemäß beschichtete Alkalimetallperoxosalz-Teilchen hergestellt werden, deren Hüllschicht eine Kombination von Lactobionsäure und/oder Lactobionsäuresalz mit Borsäure und/oder Borsäuresalz als weiterem Hüllmaterial enthalten, so kann diese Kombination von Hüllmaterialien in einem Schritt als Gemisch aufgebracht werden, wobei eine einheitliche Hüllschicht aus Lactobionsäure/Lactobionsäuresalz und Borsäure/Borsäuresalz gebildet wird. Gewünschtenfalls kann man die Kombination der vorstehenden Hüllmaterialien aber auch in mehreren Schritten getrennt nach den Komponenten aufgebracht werden, wobei dann eine mehrschichtige Hüllschicht mit schalenartigem Aufbau erhalten wird. Beispielsweise kann gemäß dieser letztgenannten Variante zunächst eine erste innere Hüllschicht, enthaltend Borsäure und/oder Borsäuresalz, aufge-

bracht werden und danach eine Lactobionsäure und/oder Lactobionsäuresalz enthaltende äußere Hüllschicht.

Die erfindungsgemäßen, beschichteten Alkalimetallperoxosalz-Teilchen weisen eine günstige Kombination verschiedener Vorteile auf. So werden gemäß der Erfindung vorteilhaft umhüllte Teilchen von Peroxoverbindungen zur Verfügung gestellt, die sowohl gegen die Feuchtigkeit aus den Basisbestandteilen von Waschmitteln als auch gegen die diesen Alkalimetallperoxosalz-Teilchen innewohnende Restfeuchtigkeit gut stabilisiert sind. Ferner wird durch die Hüllschicht gemäß der Erfindung in effektiver Weise auch das sich, insbesondere bei Percarbonat, aus diesen Verbindungen während der Lagerung ggf. noch abspaltende Wasserstoffperoxid gebunden; aufgrund dieser Fixierung von freigesetztem Wasserstoffperoxid kann sich dieses nicht mehr unter Verlust von Aktivsauerstoff zu Wasser zersetzen. Die erfindungsgemäß umhüllten Alkalimetallperoxosalze, insbesondere das Percarbonat, weisen sehr gute Stabilität auch in Gegenwart von üblichen Bestandteilen von Waschmitteln, wie beispielsweise Zeolithe, lineare Alkylsulfonate, Seife, Carboxymethylzellulose, Soda, optische Aufheller etc. auf. Die Wasserlöslichkeit und die Lösegeschwindigkeit der erfindungsgemäß umhüllten Alkalimetallperoxosalz-Teilchen werden durch die erfindungsgemäße Beschichtung nicht vermindert; gute anwendungstechnische Eigenschaften sind somit gewährleistet.

Durch die Erfindung wird es möglich, stabile Alkalimetallperoxosalz-Teilchen, insbesondere Percarbonat-Teilchen, mit einer LBA-Hüllschicht zu erzeugen. Hierbei bleiben überraschenderweise die Builder- und Cobuilder-Eigenschaften der Lactobionsäure, des Lactobionsäuresalzes bzw. die oberflächenaktiven Eigenschaften der Lactobionsäurderivate erhalten. So wird weder das sehr gute Dispergiervermögen noch das sehr gute Sequestriervermögen der Lactobionsäure bzw. der Lactobionsäuresalze durch die Verwendung als Hüllmaterial für die Beschichtung von Alkalimetallperoxosalzen beeinträchtigt. Wird die Lactobionsäure und/oder ein Lactobionsäuresalz im Gemisch mit Borsäure bzw. einem Borsäuresalz (Borat) als Hüllmaterial für die Beschichtung der Alkalimetallperoxosalze verwendet, so kann zusätzlich zu der sich hierdurch ergebenden Stabilisierung des Alkalimetallperoxosalzes (insbesondere Percarbonates) auch die Eignung dieses speziellen Beschichtungsmaterials als Builder bzw. Cobuilder sehr vorteilhaft genutzt werden. Das erfindungsgemäße Hüllmaterial kann somit zusätzlich zu der Beschichtungsfunktion auch noch eine Builder-Funktion in anwendungsfertigen Zusammensetzungen übernehmen; es ist somit möglich, den Anteil an sonstigen in diesen Zusammensetzungen enthaltenen Buildern bzw. Cobuildern um den Anteil des mit dem beschichteten Alkalimetallperoxosalz eingebrachten erfindungsgemäßen Hüllmaterials zu vermindern.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Es bedeuten: U/min. = Umdrehung pro Minute; min. = Minute; RT = Raum- bzw. Umgebungstemperatur; % = Gew.-%; LBA = Lactobionsäure; CaLBA = Calciumlactobionat; KLBA = Kaliumlactobionat; LA = Lactobionsäurekokosamid; h = Stunde; vac. = Vakuum; NaOH = Natriumhydroxid; H₃BO₃ = Borsäure; Avox = Aktivsauerstoffgehalt; LKB = Wärmeflußmessungen.

Beispiel 1

Zur Herstellung von Mustermengen erfindungsgemäß beschichteter PCS-Teilchen wurde nach folgendem Verfahren gearbeitet:

Eine abgewogene Menge (2 bis 3 kg, vorzugsweise 2,5 kg) Natriumpercarbonat wurde in einen Lödige-Mischer gefüllt und die Mischerwelle auf eine Drehzahl von etwa 200 U/min. eingestellt. Dann wurde die für den jeweiligen Beschichtungsgrad (b) berechnete Menge (c) des Beschichtungsmittels (Coating-Mittel = Hüllmaterialien in Wasser gelöst) gleichmäßig innerhalb 1 min. über einen Tropftrichter in den Mischer dosiert. Nach Zugabe des Beschichtungsmittels wurde noch etwa 1 min. nachgemischt. Anschließend wurde das feuchte Produkt dem Mischer entnommen und portionsweise (ca. 2 kg) im Glatt-Wirbelbettrockner mit einer Zulufttemperatur von 95 bis 120°C und einer Ablufttemperatur bis 70°C getrocknet. Die Zuluftmenge wurde dabei so einreguliert, daß ein geringer Unterdruck im Trockner vorhanden war und gleichzeitig eine völlige Durchwirbelung des Produktes erreicht wurde. Sobald die Ablufttemperatur von 70°C erreicht war, wurde das Produkt aus dem Trockner entnommen und an der Luft auf RT abgekühlt.

Berechnung von Beschichtungsgrad (b), Menge des erforderlichen Beschichtungsmittels (c) und der Feuchte (d) nach Zugabe des Beschichtungsmittels sowie Menge des aufzutragenden Hüllmaterials (= Feststoff, a):

$$b[\%] = \frac{a[g] \cdot 100}{e[g]}$$

$$c[g] = \frac{a[g] \cdot 100}{g[\%]}$$

$$d[\%] = \frac{c[g] \cdot (100 - g[\%])}{c[g] + f[g]}$$

$$a[g] = \frac{b[\%] \cdot 1000}{100 - b[\%]}$$

Darin bedeuten:

a = Hüllschicht = aufzutragender Feststoff [g]

b = Beschichtungsgrad [%] = prozentualer Anteil der Hüllschicht (Gesamtstoffgehalt) im Endprodukt

c = aufzubringendes Beschichtungsmittel [g] (= Coatinglösung)

d = Feuchte [%] = prozentualer Wasseranteil im Produkt nach Zugabe der Coatinglösung

e = beschichtetes Natriumpercarbonat [g] = PCS + Hüllschicht
 f = Natriumpercarbonat, Ausgangsprodukt [g]
 g = Feststoffgehalt [%] der Coatinglösung

Der mittlere Korndurchmesser des eingesetzten PCS betrug (mit Ausnahme der Versuche Nr. 15 und 16) 500 bis 600 μm ; in den Versuchen Nr. 15 und 16 betrug der mittlere Korndurchmesser des Ausgangs-PCS 600 bis 700 μm . Einzelne Bedingungen der ausgeführten Versuche lassen sich jeweils der Tabelle I entnehmen.

Man erhielt nach dem vorstehenden Verfahren beschichtete PCS-Teilchen mit den in Tabelle II angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 2

Analog der Arbeitsweise im Beispiel 1 wurde eine Beschichtung aus zwei Schichten auf Natriumpercarbonat (PCS) in einem Zweistufen-Verfahren aufgebracht. Dazu wurde gemäß Beispiel 1 zunächst in einer ersten Stufe eine Beschichtungslösung aus Borax-Pentahydrat (auf Bor umgerechnete Menge: 41 g/kg auf Bor) und Wasserglas (Menge auf Na_2O bzw. SiO_2 umgerechnet: 121 g/kg Na_2O und 53 g/kg SiO_2) auf PCS aufgebracht und beschichtet; Konzentration der Coatinglösung [%] = 44,3; Feuchte d [%] = 1,6. In einer zweiten Stufe wurde anschließend das vorstehend beschichtete PCS mit einer weiteren Beschichtungslösung aus 475 g/kg LBA und 49 g/kg NaOH beschichtet; Konzentration der Coatinglösung [%] = 51,3; pH-Wert = 10,1; Feuchte d [%] = 3,7. Der Beschichtungsgrad betrug nach der ersten Stufe 1,3% und nach der zweiten Stufe 1,3% + 4% = 5,3% (Gesamtbeschichtungsgrad). Der mittlere Korndurchmesser des Ausgangs-PCS betrug 500 bis 600 μm . Die Eigenschaften der nach diesem Beispiel erhaltenen, beschichteten PCS-Teilchen sind ebenfalls in Tabelle II angegeben.

Beispiel 3

An den im vorstehenden Beispiel hergestellten, erfindungsgemäß beschichteten Natriumpercarbonat-Produkten wurden zur Beurteilung der Lagerfähigkeit und der Stabilitätseigenschaften Wärme- und Kältefluss-Messungen ("LKB"-Messungen) durchgeführt. Bei diesen Wärme- und Kältefluss-Messungen geben die bei isothermen Meßbedingungen auftretenden Wärme- und Kälteflüsse Hinweise auf die Stabilität des aktivsaurestoffhaltigen Produktes; insbesondere läßt sich auch die Stabilität des Produktes in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen ermitteln, wenn die Wärme- und Kältefluss-Messungen an Proben vorgenommen werden, in denen das aktivsaurestoffhaltige Produkt mit den Waschmittelbestandteilen gemischt vorliegt. Für die hier durchgeführten Wärme- und Kältefluss-Messungen wurden daher die erfindungsgemäß beschichteten, frischen PCS-Produkte (1 oder 2 Tage nach Herstellung) oder über einige Tage gereifte PCS-Produkte in einer solchen Menge in eine Waschmittelbasis eingebracht, daß der Aktivsaurestoffgehalt 2% betrug; die Reifezeit entspricht hierbei in etwa solchen Zeiträumen, über die PCS üblicherweise gelagert und/oder transportiert wird (z. B. 1 bis 2 Wochen in der Regel), bis es vom Waschmittelhersteller in die Waschmittelformulierung eingebracht wird. Die verwendete Waschmittelbasis war ein aktivsaurestofffreies Standardwaschmittel auf Zeolithbasis, welches als Bestandteile in üblichen Mengen Zeolith, lineare Alkylsulfonate (LAS), Seife, Carboxymethylcellulose (CMC), Soda und optische Aufheller enthielt. Die Wärme- und Kältefluss-Messungen an diesen Proben wurden in einem LKB 2277 Bio Activity Monitor bei 40°C über einen Zeitraum von 20 h durchgeführt.

Zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Proben wurden in gleicher Weise auch Wärme- und Kältefluss-Messungen an Natriumpercarbonat-Produkten des Standes der Technik, die mit Natriumcarbonat oder Natriumcarbonat/Natriumsulfat (Mol-Verhältnis 2,5 : 1; Beschichtungsgrad 2,5 und 3 Gew.-%) beschichtet waren, durchgeführt. Die jeweils gemessenen Wärme- und Kälteflusswerte in $\mu\text{W/g}$ sind in der Tabelle III wiedergegeben.

Je niedriger der gemessene Wärme- und Kältefluß, desto höher ist die Stabilität des aktivsaurestoffhaltigen Produktes in der Waschmittelbasis, bzw. um so vorteilhafter ist die jeweilige Beschichtung der beschichteten PCS-Teilchen.

Beispiel 4

Zur Bestimmung der chemischen Stabilität des beschichteten Natriumpercarbonates wurde der Aktivsaurestoffverlust (Avox-Stabilität) bestimmt. Hierzu wurde das Produkt 2 h auf 105°C erwärmt und der durch Zersetzung bedingte Verlust an Aktivsaurestoff ermittelt. Die Bestimmung des Aktivsaurestoffes erfolgte hierbei nach an sich üblichen titrimetrischen Methoden. Die gefundenen Werte sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle I: Beschichtungsbedingungen, Beispiel 1

| Nr. | Beschichtungs- lösung (g/kg) | Beschich- tungsgrad b (%) | Feststoffgehalt g der Beschich- tungslösung (%) | pH-Wert | Feuchte d (%) |
|-----|---|---------------------------------|---|---------|------------------|
| 1 | 250 LBA | 2 | 25 | 2,1 | 5,7 |
| 2 | 250 LBA | 3 | 25 | 2,1 | 8,3 |
| 3 | 500 LBA | 4 | 50 | 1,6 | 3,9 |
| 4 | 475 LBA 49 NaOH | 4 | 51,3 | 10,1 | 3,6 |
| 5 | 458 LBA 83 H ₃ BO ₃ | 3,7 | 54 | - | 3,1 |
| 6 | 419 LBA 73 H ₃ BO ₃ 84 NaOH | 3,8 | 58 | 7,0 | 2,7 |
| 7 | 350 CaLBA 50 LA | 4 | 40 | 4,9 | 5,7 |
| 8 | 350 KLBA 50 LA | 4 | 40 | 5,9 | 5,7 |
| 9 | 475 LBA 49 NaOH | 4 | 51,3 | 10,1 | 3,6 |
| 10 | 425 NaLBA | 4 | 42,5 | 7,6 | 5,1 |

Tabelle I: Fortsetzung

| | | | | | |
|----|---|---|------|------|-----|
| 11 | 415 LBA 0,4 LA 75,8 H ₃ BO ₃ 93,4 NaOH | 4 | 56,4 | 10,4 | 3,0 |
| 12 | 383 NaLBA 59,3 H ₃ BO ₃ 40 NaOH | 4 | 47,4 | 11,1 | 4,3 |
| 13 | 364 KLBA 55 H ₃ BO ₃ 36 NaOH | 4 | 44,7 | 11,6 | 4,7 |
| 14 | 363 CaLBA 54 H ₃ BO ₃ 37 NaOH | 4 | 45,3 | 10,6 | 4,6 |
| 15 | 425 NaLBA | 4 | 42,5 | 7,6 | 5,1 |
| 16 | 383 NaLBA 59,3 H ₃ BO ₃ 40,4 NaOH | 4 | 47,4 | 11,1 | 4,3 |

Tabelle II: Eigenschaften erfindungsgemäß beschichteten PCS

| Bsp.1 | Avox (%) | LKB-Werte in Waschmittelbasis ($\mu\text{W/g}$) [Beispiel 3] | Stabilität 2h/105°C (%) [Beispiel 4] | Korndurchmesser (μm) | Lösegeschwindigkeit (%) nach | Restfeuchte 2h/40°C/vac. (%) |
|-------|----------|--|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Nr: | | | | | | |
| 1 | 13,8 | 17 (1 Tag) 22 (7 Tage) | 14 | 630 | 1 min 86 2 min 98 3 min 100 | 0,25 |
| 2 | 13,7 | 14 (1 Tag) 16 (7 Tage) | 15 | 650 | 1 min 86 2 min 98 3 min 100 | 0,25 |
| 3 | 13,5 | 10 (2 Tage) 14 (7 Tage) | 13 | 650 | 1 min 82 2 min 98 3 min 100 | 0,40 |
| 4 | 13,4 | 4 (2 Tage) 10 (6 Tage) 9 (29 Tage) | 14 | 680 | 1 min 83 2 min 97 3 min 100 | 0,37 |
| 5 | 13,6 | 14 (1 Tag) | 14 | 680 | 1 min 86 2 min 98 3 min 100 | 0,52 |

Tabelle II: Fortsetzung

| | | | | | | | |
|----|------|-----------------------------|----|-----|-------------------------|-----------------|--------------|
| 6 | 13,4 | 15 (1 Tag) | 15 | 660 | 1 min 2 min 3 min | 82 97 100 | 0,72 0,76 |
| 7 | 13,6 | 8 (1 Tag) 14 (16 Tage) | - | 710 | 1 min 2 min 2 min | 73 91 98 | 0,28 |
| 8 | 13,6 | 16 (1 Tag) | - | 700 | 1 min 2 min 3 min | 73 94 99 | 0,38 |
| 9 | 13,4 | 8,5 (1 Tag) 11 (12 Tage) | 14 | 650 | 1 min 2 min 3 min | 83 96 100 | 0,35 |
| 10 | 13,4 | 8 (2 Tage) | 15 | 630 | 1 min 2 min 3 min | 81 97 100 | 0,27 |
| 11 | 13,5 | 20 (1 Tag) | 16 | 650 | 1 min 2 min 3 min | 88 99 100 | 0,46 |
| 12 | 13,5 | 19 (1 Tag) | 18 | 660 | 1 min 2 min 3 min | 88 98 100 | 0,57 |
| 13 | 13,5 | 18 (1 Tag) | - | 640 | 1 min 2 min 3 min | 88 99 100 | 0,53 |

Tabelle II: Fortsetzung

| | | | | | | | |
|-------|------|---------------------------|----|-----|-------------------------|-----------------|------|
| 14 | 13,6 | 17 (2 Tage) | 17 | 610 | 1 min 2 min 3 min | 81 97 100 | 0,34 |
| 15 | 13,6 | 16 (1 Tag) 19 (4 Tage) | 9 | 790 | 1 min 2 min 3 min | 66 89 98 | 0,35 |
| 16 | 13,6 | 16 (1 Tag) 16 (4 Tage) | 11 | 780 | 1 min 2 min 3 min | 69 92 97 | 0,63 |
| | | | | | | | |
| Bsp.2 | 13,3 | 9 (1 Tag) 10 (12 Tage) | 18 | 680 | 1 min 2 min 3 min | 80 92 100 | 0,71 |

Tabelle III: Vergleichsbeispiele [gemäß Stand der Technik; frisches Produkt (1 bis 2 Tage)]

| Nr. | Avox (%) | LKB-Werte in Wasch- mittelbasis ($\mu\text{W/g}$) [Beispiel 3] | Beschichtung |
|-----|-------------|--|--|
| V 1 | 13,3 | 54 | Na_2CO_3 / Beschichtungsgrad 6 Gew.-% |
| V 2 | 13,7 | 25-56 | Na_2CO_3 / Na_2SO_4 (2,5:1) / Beschichtungsgrad 2,5 Gew.-% |
| V 3 | 13,6 | 42-55 | Na_2CO_3 / Na_2SO_4 (2,5:1) / Beschichtungsgrad 3 Gew.-% |

Patentansprüche

1. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz, insbesondere aus der Gruppe Peroxocarbonate, Peroxopyrophosphat, Peroxotriphosphat und/oder Peroxomonosulfat, dadurch gekennzeichnet, daß

das Alkalimetallperoxosalz von einer Hüllschicht umgeben ist, die als Hüllmaterial Lactobionsäure, ein Lactobionsäuresalz und/oder ein Lactobionsäurederivat sowie gegebenenfalls auch bei der Alkalimetallperoxosalz-Herstellung übliche Hilfsstoffe enthält.

2. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllschicht die Lactobionsäure, ein Lactobionsäuresalz und/oder ein Lactobionsäurederivat in einer Gesamtmenge von wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise von wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, enthält.

3. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllschicht die Lactobionsäure und/oder das Lactobionsäuresalz in Kombination mit, vorzugsweise im Gemisch mit Borsäure und/oder einem Borsäuresalz als weiterem Hüllmaterial enthält.

4. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von einerseits der Lactobionsäure und/oder dem Lactobionsäuresalz zu andererseits der Borsäure und/oder dem Borsäuresalz 10 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 6 : 1 bis 1 : 1,5, insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1, bezogen auf Bor beträgt.

5. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination, vorzugsweise das Gemisch, aus dem Hüllmaterial Lactobionsäure und/oder Lactobionsäuresalz und dem weiteren Hüllmaterial Borsäure und/oder Borsäuresalz wenigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-%, des Beschichtungsmaterials beträgt.

6. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial höchstens bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise höchstens bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmaterial an anderen, üblichen Hüllmaterialien und/oder bei der Alkalimetallperoxosalz-Herstellung üblichen Hilfsstoffen enthält.

7. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial Hilfsstoffe aus der Gruppe Natriumpolyphosphate, Natriumpolycarboxylate, Natriumsilikate, Phosphonsäuren und deren Salze, und Magnesiumsulfat enthält.

8. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, der beschichteten Alkalimetallperoxosalz-Teilchen beträgt.

9. Beschichtetes, teilchenförmiges Alkalimetallperoxosalz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetallperoxosalz Natriumpercarbonat ist.

10. Verwendung von Lactobionsäure, Lactobionsäuresalzen und/oder Lactobionsäurederivaten als Hüllmaterial für die Beschichtung von Alkalimetallperoxosalzen, vorzugsweise für die Beschichtung von Natriumpercarbonat.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lactobionsäure und/oder das Lactobionsäuresalz in Kombination mit, vorzugsweise im Gemisch mit dem weiteren Hüllmaterial Borsäure und/oder Borsäuresalz für die Beschichtung von Alkalimetallperoxosalzen, vorzugsweise von Natriumpercarbonat, verwendet.

12. Verfahren zur Herstellung von beschichteten, teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalzen, insbesondere aus der Gruppe Peroxocarbonat, Peroxopyrophosphat, Peroxotriphosphat und/oder Peroxomonosulfat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalimetallperoxosalz-Teilchen mit einem wäßrigen Beschichtungsmittel, welches als Hüllmaterial Lactobionsäure, ein Lactobionsäuresalz und/oder ein Lactobionsäurederivat sowie gegebenenfalls auch bei der Alkalimetallperoxosalz-Herstellung übliche Hilfsstoffe gelöst oder suspendiert enthält, behandelt und nachfolgend die mit dem wäßrigen Beschichtungsmittel behandelten Teilchen trocknet.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel einen Feststoffgehalt von mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, besitzt.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem wäßrigen Beschichtungsmittel behandelten Teilchen bis zu einem Restwassergehalt von unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-%, insbesondere unter 0,6 Gew.-%, getrocknet werden.

15. Verwendung von beschichteten, teilchenförmigen Alkalimetallperoxosalzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, als Bleichkomponente in Wasch- oder Bleichmitteln, insbesondere in Kompaktwasch- oder Kompaktbleichmitteln.